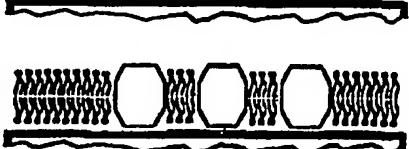
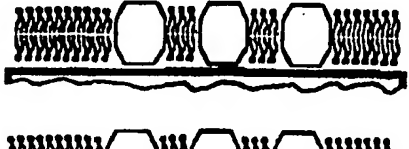
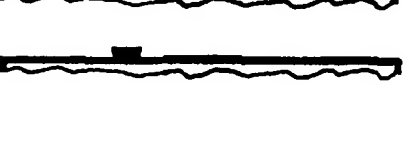
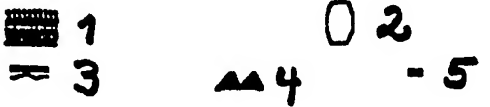




B1

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>G03C 5/58, 1/73</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/19217</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	7. Mai 1998 (07.05.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/DE97/02494</b>		(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Oktober 1997 (27.10.97)			
(30) Prioritätsdaten: 196 44 516.7      25. Oktober 1996 (25.10.96)      DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FIEDLER, Stefan [DE/DE]; Lichtenberger Strasse 27, D-10179 Berlin (DE). OESTERHELT, Dieter [DE/DE]; Werdenfelsstrasse 17, D-81377 München (DE). MEYER, Heinrich [DE/DE]; Bismarckstrasse 8B, D-14109 Berlin (DE). SCHEEL, Wolfgang [DE/DE]; Mollstrasse 7, D-10178 Berlin (DE). REICHL, Herbert [DE/DE]; Gneiststrasse 6A, D-14193 Berlin (DE).			
(74) Anwalt: OLGEMÖLLER, Luitgard; Leonhard Olgemöller Fricke, Josephspitalstrasse 7, D-80331 München (DE).			
(54) Title: METHOD TO PREPARE THE PRODUCTION OF STRUCTURED METAL COATINGS USING PROTEINS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VORBEREITUNG DER ERZEUGUNG STRUKTURIERTER METALLSCHICHTEN MIT HILFE VON PROTEINEN			
(57) Abstract			
<p>The aim of the invention is to produce thin metal coatings and such structures on substrate supports of different structures. The lateral expansion of a metallic coating on each support can be predetermined with micrometer and submicrometer precision. The disclosed method enables flat and three-dimensional structures to be produced on smooth, planar or curved surfaces such as those required to reproduce letters or drawings. The method does not use any stamp printing techniques.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Gegenstand der Erfindung ist die Erzeugung dünner metallischer Schichten und Strukturen solcher auf Substratträgern differenter Struktur. Die laterale Ausdehnung einer metallischen Schicht auf dem jeweiligen Untergrund kann mit einer Präzision im Mikrometer- und Sub-Mikrometerbereich vorgegeben werden. Mit dem beschriebenen Verfahren ist die Anfertigung ebener und räumlicher Metallstrukturen auf glatten planaren oder gekrümmten Oberflächen möglich, wie sie beispielsweise zur Abbildung von Schriftzügen oder Zeichnungen erforderlich sind. Das Verfahren verwendet keine Stempelabdruck-Techniken.</p>			
			

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**Verfahren zur Vorbereitung der Erzeugung strukturierter  
Metallschichten mit Hilfe von Proteinen**

Gegenstand der Erfindung ist die Erzeugung dünner metallischer  
5 Schichten und Strukturen auf Substratträgern planarer oder  
dreidimensionaler Struktur, wie sie beispielsweise zur  
Abbildung von Schriftzügen oder Zeichnungen erforderlich sind.  
Das Verfahren vermeidet dabei Stempelabdruck-Techniken.

10 Das Einsatzgebiet der beschriebenen Erfindung betrifft die  
Herstellung fein strukturierter Elemente auf dekorativen Folien  
oder anderen dünnen oder dicken und bei Raumtemperatur  
flexiblen oder starren Materialien. Solche mit dünnen  
Metallschichten versehene Materialien sind üblicherweise zum  
15 Einsatz als Verpackungsmaterial oder für andere dekorative  
Zwecke, als Werbeträger, in der optischen Signal- und  
Informationsverarbeitung oder in der Halbleitertechnik und  
Mikroelektronik als Leiterplatten- und IC- Chipmaterial oder  
zur Umverdrahtung z.B. auf Halbleitersubstraten verwendbar.

20

Stand der Technik, Nachteile des Standes der Technik:

Bekannte Methoden und Verfahren zur Erzeugung derartiger  
metallischer Strukturen auf den genannten Materialien lassen  
25 sich grob in Grundtypen klassifizieren. Die hier vorgenommene  
Unterteilung in direkte und indirekte Verfahren bezieht sich  
auf die erste elektrisch leitfähige Schicht, die auf einem  
Substrat mit deutlich geringerer Leitfähigkeit strukturiert  
wird bzw. strukturiert aufgebracht wird. Die bekannten  
30 Verfahren arbeiten entweder direkt und subtraktiv (z.B.  
laserinduzierte Ablation), direkt und additiv (Chemische  
Abscheidung aus der Gasphase - CVD, auch Laserinduziert) oder  
indirekt und unter Zuhilfenahme einer aufwendigen Kombination  
unterschiedlicher Prozeßschritte aus der Palette  
35 mikrolithographischer Strukturierungsverfahren (z.B.  
Ätzverfahren in wässriger oder Gasphase). Diese Verfahren  
finden breite Anwendung in der Halbleiter-Technologie.

Diejenigen Techniken, welche nur wenige Verfahrensschritte nutzen, gehen von einer geschlossenen Metallschicht oder einem geschlossenen Metallfilm auf dem jeweiligen Substrat aus. Das können beispielsweise für dicke Schichten (  $> 5\mu\text{m}$  ) durch

- 5 Kaschieren erhaltene Schichten oder für dünne Schichten chemische und physikalische Gasphasenabscheide-Verfahren oder Kombinationen solcher sein. Die letztgenannten erfordern typischerweise Vakuum-Bedingungen und hohe Spannungen oder chemisch aggressive Gase und Reagenzien.

10

Aus einer - wie auch immer erzeugten - geschlossenen Metallauflage wird nach Abdecken der beizubehaltenden, weil benötigten Flächen (Strukturelemente) mit einer schützenden Schicht ein dem Negativbild des gewünschten Abbildes

- 15 entsprechender Teil durch Ätzen entfernt. (Vgl. dazu : Menz, W.; Bley, P. (1993) Mikrosystemtechnik für Ingenieure, Weinheim, New York, Basel, Cambridge: VCH ). Größere Strukturen können durch einfaches Ausschneiden oder Ausstanzen aus einer Metallfolie gewonnen und auf die entsprechende
- 20 Oberfläche geklebt werden.

- Ebenso kann ausgehend von einer geschlossenen metallischen Schicht durch Maskierung mit lichtundurchlässigem Lack oder Farbe das Negativbild kaschiert, überdruckt, überklebt oder
- 25 anders abgedeckt werden, während die Bildelemente so deutlich metallisch glänzend hervortreten. Letztgenannte Technik schränkt die Anwendbarkeit der erzeugter Muster und Strukturen allein auf Dekorations- und Verpackungszwecke ein.

- 30 Die technisch nutzbare Erzeugung komplexer metallischer Strukturen im Mikrometer- und Submikrometerbereich mittels eines direkten Kaschierungs- oder Sputterverfahrens ist nicht bekannt. Jedoch können mittels Laserinduzierter chemischer Abscheidung hochaufgelöst planare und auch dreidimensionale
- 35 metallische Strukturen auf unterschiedlichen Materialien erzeugt werden ( Laser-assisted deposition - LAD, synonym chemical vapour deposition - CVD ).

Diese Verfahren sind jedoch wie erwähnt an besondere Druck- oder atmosphärische Bedingungen gebunden und bleiben der Fertigung von Kleinserien bis zur Losgröße 1 vorbehalten.

- 5 Weiterhin können kombinierte Verfahren benutzt werden. Das sind entweder Druckverfahren, wie beispielsweise Siebdrucktechniken, bei denen eine hilfsstoffhaltige Metallpaste auf das Material gebracht und danach durch Umschmelzen bei erhöhter Temperatur (etwa 200 - über 800 Grad Celsius) auf der Substratoberfläche  
10 befestigt wird. Die Auflösung (kleinste Strukturbreite) solcher Verfahren und damit die Güte der erhaltenen Abbildungen ist begrenzt. Die zum Umschmelzvorgang für Pasten zur Erzeugung dauerbelastbarer Metallisierungen erforderliche relativ hohe Temperatur beschränkt die hier nutzbare Materialpalette auf  
15 entsprechend stabile Materialien, wie etwa Keramiken und Gläser.

- Stempeldruck- und -Abformtechniken haben über die LIGA-Technik erfolgreich Eingang in die Palette der  
20 Mikrostrukturierungsverfahren gefunden (Becker, E.W., et al., Microelectronic Engineering 4: 35-56 (1986)). Sie sind hier in eine komplexe Kaskade von Einzelschritten eingebettet. Ihre höchste laterale Auflösung beschränkt sich durch die zu verwendenden Stempelmaterialien ebenfalls auf Strukturbreiten  
25 im  $\mu\text{m}$ -Bereich.

- Ein Stempelabdrücke verwendendes Verfahren wurde von einer Arbeitsgruppe um Hockberger zur feinstrukturierten Biomolekülabscheidung auf Glasoberflächen zwecks  
30 Zellwachstumssteuerung vorgestellt (Soekarno, A. et al., Neuroimage, 1, 129-144 (1994); Lom, B., et al., J. Neuroscience Methods, 50, 385-397 (1993)). Mit einem mikrolithographisch erzeugten Stempel können chemische Oberflächenmodifikationen mit einer lateralen Auflösung im  $\mu\text{m}$ -Bereich vorgenommen werden.

Mit einem maskengestützten fotochemischen Aktivierungsprozeß realisierten Pritchard et al. (Angew. Chemie, 107, 84-86 (1995)) Proteinbahnbreiten von 1,5 µm auf einer SiO<sub>2</sub>-Oberfläche.

5

Die Abscheidung von anorganischen Molekülen und deren geordnete Deponie in kristalliner Form ist ein aus der Biologie schon durch "primitive" Mikroorganismen genutztes Prinzip. Höher entwickelte Lebewesen versehen sich auf die prinzipiell gleiche Art mit einer schützenden Schale, einem Stützskelett oder auch Zähnen. Die Nutzung dieser Prinzipien für technische Anwendungen wird u. a. von Mann et al. angeregt (Science 261, 1286-1292 (1993)). Vorstehend genannte Autoren präsentieren ebenfalls eine Methode der Eisenoxid-Anreicherung an Ferritin-Monolayern. Die bekannten Methoden führten jedoch bisher nicht zur Kristallisation von Metallen an lokal begrenzten, durch Proteine vorgegebenen Abscheidungs-Orten.

Weiterhin sind Metallisierungen von supramolekularen Lipid-Strukturen bekannt. Es gelang, helicale Superstrukturen oberflächlich zu metallisieren (Schnur, J.M., Science 262, 1669-1676 (1993)).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, in welchem zur Erzeugung lateral sehr fein strukturierbarer, metallischer Schichten auf beliebigen Materialien mit ebener oder dreidimensionaler Oberfläche das notwendige metallische, bereits reduzierte oder reduzierbare Material gezielt mit sehr hoher Genauigkeit an den Ort der Abscheidung gebracht werden kann. Bevorzugt soll dabei auf den Einsatz umweltschädigender Komponenten verzichtet werden.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß eine aus Proteinen bestehende oder diese enthaltende Schicht auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht wird, wobei das oder die Proteine der Schicht unter Belichtung (Lichteinwirkung) in einer entsprechenden Umgebung ein vektorielles Gefälle einer physikalischen oder chemischen Eigenschaft zwischen zwei durch

die Schicht gebildeten Kompartimenten aufbaut und die dabei bewirkte Veränderung der physikalischen oder chemischen Eigenschaft in einer der beiden Kompartimente bewirkt, daß Metallionen zu Metall reduziert oder einer späteren Reduktion zugänglich werden, wonach das mit der proteinhaltigen Schicht versehene Substrat an denjenigen Orten belichtet wird, auf denen das Metall abgeschieden werden soll (positives Belichten), oder daß die genannte Änderung der Eigenschaft bewirkt, daß auf den belichteten Bereichen der Schicht eine bereits vorhandene Metallabscheidung entfernt (abgeätzt) werden soll (negatives Belichten).

Die Unteransprüche betreffen bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Proteine sind solche, die als "Pumpe" für den Aufbau eines gegen das sich üblicherweise einstellende Gleichgewicht gerichteten Gradienten einer physikalischen oder chemischen Eigenschaft wirken können. Die "Eigenschaft" kann physikalischer Natur sein, z.B. ein Elektronengradient, sie ist bevorzugt jedoch chemischer Natur. Beispiele für chemische Gradienten sind pH- oder Ionen- (Kationen- oder Anionen-) Gradienten. Die Proteine können natürliche Proteine, von der Natur abgeleitete (z.B. gentechnisch oder chemisch veränderte) Proteine oder künstliche Proteine sein.

Der Aufbau des Konzentrationsgradienten sollte dabei mit Hilfe von Licht (Photonen) induzierbar sein. Solche Proteine kommen beispielsweise in der Natur vor. Bakteriorhodopsin ist ein Molekül, das unter Lichteinwirkung als "Protonenpumpe" wirkt, während als Beispiel für eine Anionenpumpe Halorhodopsin (siehe Oesterheld, D., Israel J. of Chemistry 1995, 35:475-494) genannt sei. Solche Proteine werden allgemein als "Retinal-Proteine" bezeichnet. Sie nutzen im Prinzip einen cis-trans-Übergang eines Chromophoren unter Lichtabsorption, wie er an Alkenalen wie dem Retinal des Rhodopsins (Sehpurpur der Säuger) oder auch dem Retinal des Bakteriorhodopsins festgestellt

wurde. Einige "Retinal-Proteine" nutzen die gewonnene Energie zum Aufbau eines Konzentrationsgradienten, z.B. die vorgenannten, Bakteriorhodopsin und Halorhodopsin.

- 5 Wie bereits vorstehend erwähnt, können die erfindungsgemäß einzusetzenden Proteine gentechnisch veränderte, von natürlichen Proteinen abgeleitete Proteine sein. Kleine Veränderungen im Aufbau der Aminosäurekette des Proteins können hier unter Umständen bereits eine deutliche Veränderung der
- 10 Funktion bewirken: so ist beispielsweise eine Bakterien-Mutante bekannt, die ein um nur eine Aminosäure verändertes Bakteriorhodopsin produziert, welches Chloridionen transportiert (Sasahi et al., Science (1995), 269: 73-75).
- 15 Um die erforderliche Kompartimentierung der Umgebung des Proteins zu erhalten, ist es erforderlich, daß entweder eine geschlossene Schicht Protein auf dem Substrat abgelagert wird, oder daß eine geschlossene Schicht eines Trägermaterials abgelagert wird, in die die Proteinmoleküle eingebettet sind.
- 20 Da molekulare, aus Protein bestehende Pumpen in der Natur üblicherweise ebenfalls an Phasengrenzen wirksam werden müssen und diese meist aus Membranen bestehen, ist es zweckmäßig, als Trägermaterial Lipide einzusetzen. Für deren Auswahl sind prinzipiell keine Beschränkungen vorhanden, bevorzugt sind
- 25 Phospholipide. Aus Kostengründen bieten sich Stoffe wie Sojabohnenlecithin oder Azolecitin an. Selbstverständlich sind prinzipiell alle Phosphatidylcholine und deren Derivate geeignet.
- 30 Die Lipide können als zweidimensionale Schicht auf dem Substrat abgelagert werden, in die das Protein (oder verschiedene Proteinarten) eingelagert sind. Vorteil der Verwendung von Lipiden ist deren räumliche Zusammensetzung aus hydrophilem Kopf und hydrophobem Schwanz, der bewirkt, daß sich die Lipide
- 35 parallel (Kopf-Kopf und Schwanz-Schwanz) anordnen. Das Protein, z.B. Bakteriorhodopsin, wird sich in einer derartigen Schicht mit einer Vorzugsrichtung anordnen. Um die Wirkung der molekularen Pumpe auch im Makrobereich zu erhalten, ist es



verständlicherweise zwingend, daß mehr als die Hälfte der molekularen Pumpen in einer Richtung wirksam sind. Eine stochastische Verteilung würde zu einer Aufhebung des Effektes führen.

5

Besonders bevorzugt ist es, daß die proteinhaltige Schicht aus Lipidvesikeln (Liposomen) besteht oder diese umfaßt, in die das Protein eingelagert ist. Hier sind die Kompartimente, zwischen denen sich der Gradient aufbaut, die äußere Umgebung der  
10 Vesikel und deren Inneres. Wird Bakteriorhodopsin in die Vesikel eingebaut, so ordnet es sich derart in der künstlichen Membran an, daß die Pumpfunktion - anders als in der Natur - auch "inside-out" gegeben sein kann. So können jeweils Metallionen entweder in der unmittelbaren Umgebung der Vesikel  
15 oder in ihrem Inneren reduziert oder derart verändert werden, daß sie einer Reduktion zugänglich sind. Die Folge ist die örtlich definierte Abscheidung dieser Metallatome. Anstelle einer Reduktion der Metallionen (direkte Reduktion oder Veränderung des metallhaltigen Moleküls, z.B. eines  
20 metallorganischen Komplexes, so daß es der Reduktion zugänglich wird), können auch andere bei der Technik der Metallabscheidung übliche Wege beschritten werden, z.B. eine Sensibilisierung (Beispiel: Zinn(II)chlorid wird in Zinn(II)hydroxid überführt, das in einem Palladium(II)salzbath unter Oxidierung  
25 Palladiummetall ausfällt).

Wirkt die Protonen- oder anders geartete chemische Pumpe in der Gegenrichtung (z.B. durch Erniedrigung des pH-Wertes), wird ihre Belichtung zum umgekehrten Effekt führen. Deshalb sind  
30 solche Anordnungen für das Abätzen bereits vorhandener Metallschichten auf dem Substrat geeignet. Statt einem direkten Abätzen kann auch bei dieser Variante ein metallischer oder nicht-metallischer Hilfsstoff, z.B. eine andere alkali- oder säureinstabile Verbindung, aktiviert werden, die dann  
35 ihrerseits die Abätzung bewirkt.

Die Proteinmoleküle müssen ab dem Zeitpunkt der Belichtung ortsfest gebunden bleiben. Dies kann durch ihre Einbettung in die auf das Substrat aufgebraachte Schicht sichergestellt werden. In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung besitzen  
5 die die Proteine zusätzlich einen "Anker", d.h., sie werden durch Van-der-Waals- oder andere, z.B. chemische Kräfte am Substrat gehalten.

Die aus Proteinen bestehende oder diese enthaltende Schicht muß  
10 in einer Umgebung angeordnet sein, die die Ausbildung des Konzentrationsgradienten erlaubt. So ist es bei Verwendung einer Protonenpumpe erforderlich, daß in beiden Kompartimenten eine ausreichende Menge an Wassermolekülen vorhanden ist. Bevorzugt befindet sich innerhalb der Vesikel oder unterhalb  
15 der zweidimensionalen Schicht (mit "zweidimensional" ist eine Schicht gemeint, die nur aus im wesentlichen nebeneinander angeordneten Partikeln besteht, die aber sowohl einschichtig als auch mehrschichtig ausgebildet sein kann) eine wäßrige Lösung, die die Metallionen in Form eines Metallsalzes enthält.  
20 Die Außenseite der Vesikel (oder die vom Substrat weggewandte Seite der zweidimensionalen Schicht) sollte ebenfalls von einer wäßrigen Lösung bedeckt sein, die die entsprechenden Metallionen enthalten kann. Es ist dabei ausreichend, wenn diese Lösung in einer dünnen Schicht die Vesikel bedeckt, was  
25 ggf. mit Hilfe einer "feuchten Kammer" gewährleistet werden kann.

Werden Vesikel verwendet, kann der lokale Konzentrationsgradient wie zuvor beschrieben je nach gewählten  
30 Bedingungen im Inneren der Vesikel oder auf deren Außenseite geeignet sein, die Reduktion oder Abätzung zu bewirken bzw. vorzubereiten. Wenn ersteres der Fall ist, müssen natürlich die Vesikel zerstört bzw. geöffnet werden, damit die gewünschte Wirkung erzielt wird. Dies kann mit Hilfe üblicher Methoden  
35 geschehen, wie auch ggf. die Entfernung der Lipide und Proteine.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Metallionen können je nach dem abzuscheidenden Material ausgewählt werden. Bevorzugt werden Zinn oder Übergangsmetalle ausgewählt, die z.B. komplexiert sein können. Neben anorganischen Komplexen können auch  
5 metallorganische Verbindungen eingesetzt werden. Protonierung solcher Verbindungen führt zu Radikalen, die sich zu Metall oder Metalloxid zersetzen. Solche Radikale werden ggf. relativ langsam hydrolysiert, sind also unter Umständen relativ langlebig. Andernfalls oder zusätzlich können sie stabilisiert  
10 werden, z.B. indem sie in Mizellen verpackt werden.

Erfindungsgemäß ist es weiterhin möglich, die Viskosität der Metallionen-Lösung zu erhöhen. Diese Maßnahme kann zur Ortsfestigkeit der Proteine beitragen. Die Viskositätserhöhung  
15 kann mit üblichen Mitteln erfolgen, z.B. durch Zusatz von Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylalkohol.

Die Oberfläche des Substrats kann elektrisch leitend oder nichtleitend sein; die Wirkung der Metallabscheidung oder  
20 Ätzung ist hiervon unabhängig.

Die Metallabscheidung, die die Erzeugung strukturierter Metallschichten vorbereitet, muß keine flächendeckende Abscheidung sein. Es ist ausreichend, Kristallkeime des Metalls  
25 auf der Substratoberfläche abzulagern. Dabei sind hohe Präzisionen der Abscheidungsgrenzen erreichbar (im Bereich der Wellenlänge des verwendeten Lichts). Die Kristallkeime können in nachfolgenden Schritten bei der Abscheidung weiteren Materials katalytisch wirksam sein.

30

Des weiteren ist es möglich, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu dreidimensionalen Strukturen des abzulagernden Metalls zu kommen.

35 Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird also ausgehend von einer homogenen Bedeckung die Substratoberfläche mit einer lichtsensitiven Proteinschicht wie oben ausgeführt bedeckt, worauf das gewünschte Abbildungsmuster oder die gewünschte

Struktur durch entsprechende Belichtung, gegebenenfalls mit einer fokussierten Lichtquelle, geschrieben/gezeichnet oder mit einer geeigneten Fotomaske projiziert wird.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich in vielen Fällen bei Raumtemperatur ausführen. Werden in der Natur vorkommende Proteine verwendet, ist die Durchführung bei einer Temperatur bevorzugt, die der natürlichen Umgebung des Proteins entspricht.

10

- Im nachfolgenden Verfahrensschritt einer spezifischen Ausgestaltung der Erfindung, der gegebenenfalls auch erst nach einer zwischenzeitlichen Lagerung der vorbereiteten (belichteten) Materialien ausgeführt wird, wird aus einer  
15 flüssigen Phase eine metallische Schicht an den durch die Belichtung veränderten Stellen (Bildelementen) des Materials abgeschieden. Nach geeigneten Zwischenschritten zur Vermeidung ungewollter Schichtabscheidung an dafür nicht vorgesehenen Stellen des Substrats - zur Verstärkung des Kontrastes - wird  
20 diese Schicht zur weiteren Metallisierung verwendet.

- Das Verfahren der Metallisierung unter Zuhilfenahme optisch in ihren Eigenschaften veränderbarer Moleküle oder komplexer Gemische solcher ist auch zur Erzeugung räumlicher Strukturen  
25 geeignet. Diese Strukturen, die aus mehreren komplex miteinander verbundenen einzelnen Ebenen oder Bestandteilen solcher betrachtet werden können, lassen sich durch die gezielte Führung fokussierten Lichtes an dem für die Metallabscheidung in einem in seiner materiellen  
30 Zusammensetzung und/oder Struktur homogenen oder inhomogenen dreidimensionalen Substrat erzeugen. Ein solches Substrat kann beispielsweise ein Sol, ein Gel, ein Glas oder ein monolithischer oder poröser Festkörper, wie beispielsweise ein Kristallkomprimat ähnlich einem Stück Würfelzucker, sein. Aus  
35 einem so entstandenen komplexen, dreidimensionalen Schichtaufbau im beschriebenen Sinne läßt sich das zu Grunde liegende Substrat, dessen Oberfläche zur Schichtabscheidung genutzt wurde, ganz oder teilweise wieder entfernen (z.B. durch

Auflösen in einem geeigneten Lösungsmittel). Zurück bleibt - im Falle des einfachen Entfernens eines planaren Substrates - eine fein strukturierte planare Schicht des abgeschiedenen Materials, oder aber ein räumlich komplexes Gebilde. Dieses Gebilde besteht dann aus einem metallischen oder einer metallische Komponente enthaltenden Material.

In jedem Falle liegt für diese Ausgestaltung der Erfindung eine oberflächlich am beziehungsweise im Substrat aufgebrachte Schicht von Molekülen und ggf. Hilfsstoffen vor, die mittels einer lichtadressierten Veränderung der Eigenschaften eines wesentlichen Bestandteiles dieser Schicht zu einer Bildung von Orten bevorzugter Metallabscheidung im Verlaufe sich anschließender Folgeprozesse führt.

Eine weitere Ausgestaltung der Erfindung nutzt die besonderen Eigenschaften einer als molekulare Pumpe wirksamen Substanz, beispielsweise das Bakteriorhodopsin-Molekül, das aus bakterieller Biomasse gewinnbar ist. Die gerichtete Abscheidung einer Monolage derartiger Moleküle wird dabei zur örtlich hochaufgelösten Korrosion oder Modifikation des als Unterlage verwendeten Substrates in einem flüssigen Medium genutzt. Das hier als "Pumpe" bezeichnete Molekül besitzt die Eigenschaft, unter Lichteinwirkung selektiv Stoffe, wie beispielsweise Protonen ( $H^+$ ) oder Ionen von der Lösungsseite an die Substratseite durch eine gleichzeitig als Stütze und Barriere dienende Schicht zu transportieren. Durch diese in unmittelbare Nähe zur Substratoberfläche gelangenden Faktoren wird eine Strukturierung derselben vorgenommen. Die Strukturierung kann dabei allein in einer Schaffung von sonst nicht nachweisbaren Defektstellen führen. In einem nachfolgenden Verfahrensschritt, der sich auch erst nach Entfernung der optisch partiell aktivierten 'Pumpen' enthaltenden Schicht anschließt, wird eine weitere Strukturierung oder anderweitige Veränderung des Materials vorgenommen. Das kann isotropes oder anisotropes Ätzen oder der Aufbau einer Schicht, beispielsweise durch Kristallisation

einer nun in Kontakt mit dem Substrat tretenden Substanz aus einer Lösung, einer Suspension oder einem Gas sein.

Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die lokal hochaufgelöste Abscheidung der später katalytisch bzw. direkt als Kristallisationskeim wirksamen primären metallischen Schicht an der Stelle zuvor optisch veränderter Moleküle erlaubt Präzision im Bereich der Wellenlänge des verwendeten Lichtes, zumindest jedoch ggf. im Bereich der Vesikelgröße. Die Verwendung fokussierten Lichtes, wie etwa das eines Laserstrahles, und die Einfachheit der Prozeßführung gestattet die Ausführung von Metallisierungen ebenso in und unter porösen Schichten. Dabei können gleiche oder unterschiedliche, in mehreren Ebenen übereinanderliegende, planar ausgeführte Metallisierungen über vorgegebene Brücken miteinander elektrisch leitend verbunden werden. Durch Kombination geeigneter Parameter können Strukturen aus zwei und mehr unterschiedlichen Metallen planar und dreidimensional aufgebaut werden. Derartige komplexe Metallisierungsstrukturen können als hochdichte Verdrahtungsstrukturen verwendet werden. Verfahrensbestimmende Parameter ergeben sich aus den optischen Absorptionseigenschaften verschiedener Proteine oder anderer lichtempfindlicher Substanzen in deren Gemisch, und / oder der zeitlich versetzten Inkubation mit Lösungen unterschiedlicher Metalle, oder der gesteuerten Reaktionskinetik in komplexen Lösungen und Gemischen. Die laterale Ausdehnung einer metallischen Schicht auf dem jeweiligen Untergrund kann mit einer Präzision im Mikrometer- und Sub-Mikrometerbereich vorgegeben werden. Mit dem beschriebenen Verfahren ist die Anfertigung ebener und räumlicher Metallstrukturen auf glatten planaren oder gekrümmten, auch elektrisch nichtleitenden Oberflächen möglich,

Die letztgenannte bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Erzeugung von strukturierten Materialien oder Schichten) basiert auf dem gleichen Prinzip der optisch adressierbaren gezielten Modifikation einer dazu geeigneten Schicht auf einer Oberfläche.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren läßt sich beispielsweise ein dekorativer Metallglanz zur Beschriftung von Oberflächen erzielen.

5

Die genannten Ausgestaltungen der Erfindung können zum Aufbau komplexer Schichten und Strukturen genutzt werden. Dabei kann das letztendlich die erzeugte Struktur dominierende Material durchaus anderer stofflicher Zusammensetzung als die zu Grunde  
10 liegende Substratoberfläche oder das Substrat selbst sein.

Die beigefügten Figuren sollen die beschriebenen prinzipiellen Verfahrensweisen verdeutlichen, worin

15 **Figur 1** die Schrittfolge einer photoadressierten Metallisierung zeigt,  
**Figur 2** die Präzision der Schichtabscheidung verdeutlicht und  
**Figur 3** die Schrittfolge einer durch eine "molekulare Pumpe" vermittelten Feinätztechnik darstellt.

20

In Figur 1 bezeichnet 1 einen Stütz-/Fixations-Hilfsstoff (z.B. Lipid), 2 ein photoaktivierbares Molekül, einen solchen Molekülverbund oder -cluster, 3 das Substrat; 4 stellt Kristallisationskeime dar, und 5 eine aufgewachsene  
25 Metallschicht. Die Schrittfolge zeigt von oben nach unten das Substrat 3 alleine, das Substrat mit darauf abgelagerter Schicht aus photoaktivierbaren Molekülen in einer stützenden Matrix, die selektive Belichtung (hv) eines photoaktivierbaren Moleküls oder Molekülverbundes (trocken oder naß), die dadurch  
30 bewirkte Primärmetallisierung unter Bildung von Kristallisationskeimen, und - in der untersten Reihe - die Sekundärmetallabscheidung.

In Figur 3 ist, ebenfalls von oben nach unten, der Ätzzvorgang  
35 verdeutlicht, wobei das Substrat (gestrichelt gezeichnet) mit einer darauf abgelagerten Metallschicht ("Primärschicht", als durchgehende dickere schwarze Linie gezeichnet) in der zweiten Reihe mit Monoschichten photoaktivierbarer Moleküle in einem

Träger (Stützfunktion) beschichtet werden. Die selektive Belichtung induziert lokale pH-Gradienten, erkennbar an Fehlstellen in der Metallschicht, die durch biomimetisches Korrodieren vergrößert werden (4. Reihe). Durch Entfernen der  
5 photoaktivierbaren Moleküle wird die Korrosion gestoppt (letzte Reihe).



Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

5 1. Allgemeines

Es werden Liposomen hergestellt, die im eingeschlossenen inneren Flüssigkeitspool in Lösung stabilisierte Metallionen und in ihrer Lipid-Membran in einer Vorzugsrichtung  
10 (vektoriell) orientiert Bakteriorhodopsin - Moleküle (BR) enthalten. Eine Dispersion derartiger Liposomen wird als geschlossene dünne Schicht auf das mit einer Metallstruktur zu versehende Substrat aufgebracht und mit Hilfe einer entsprechenden Photomaske partiell belichtet. An Orten der  
15 Belichtung ändert sich in Folge der Aktivität der molekularen Protonenpumpe BR der pH-Wert der in den Liposomen eingekapselten Flüssigkeit. Die so ausgelösten zeitweiligen Verschiebungen des pH-Wertes werden zur Modifizierung der Lösung des verkapselten Metallsalzes benutzt. Metallsalze nach  
20 der Art von Komplexverbindungen können auf diese Weise destabilisiert und teilweise oder vollständig verändert werden. Damit einhergehende Modifizierungen des Liposomeninhaltes werden in nachfolgenden Verfahrensschritten benutzt, das Substrat entsprechend gängiger Verfahren der chemischen  
25 (= autokatalytischen = außenstromlosen) Metallisierung partiell zu aktivieren. Diese Aktivierung besteht in der Abscheidung von Metallkeimen. Derartige Metallkeime werden dann mit gebräuchlichen Verfahren der chemischen oder galvanischen Metallisierung zur Erzeugung elektrisch leitender Strukturen  
30 - auch aus anderen Metallen, als den der zunächst eingesetzten Salze und/oder -Komplexe - genutzt.

Das beschriebene Prinzip, mit Hilfe lichtgetriebener molekularer Protonenpumpen in Liposomen verkapselte Komponenten  
35 bekannter Aktivierungs- oder Metallisierungsbäder optisch so zu manipulieren, daß das zu partiellen chemischen Kontrasten führt, die den zur Manipulation benutzten optischen entsprechen, kann - je nach eingesetzten Komponenten und deren

Orientierung in der Liposomenmembran (z.B. BR) - sowohl negative als auch positive Abbilder der Belichtungsmuster liefern.

- 5 2. Typischerweise können folgende Arbeitsschritte genutzt werden:

In einem Reagenzglas wird die zur Präparation einer 0,1 - 0,5 %-igen Lipid-Suspension erforderliche Menge Lipid  
10 eingewogen und gemeinsam mit einer 0,01 - 1 mM Salz- oder Komplexsalzlösung eines Metalles (beispielsweise 100  $\mu$ M Palladium (II) chlorid) in einer 0,01 - 5 M Salzlösung eines Chlorids, Sulfates, Karbonates, Nitrats oder Phosphates deren pH Wert auf Größen um oder unter pH 8 eingestellt werden kann  
15 (beispielsweise 0,5 M Kaliumsulfat) mit Hilfe eines Ultraschallgenerators nach gängigen Verfahren suspendiert. Bei steter Kühlung im (Leitungswasser-) Kühlbad kann, je nach eingesetzter Leistung schon innerhalb von etwa 10 Minuten eine klare, leicht opaleszierende Liposomen-Dispersion erhalten  
20 werden. Der bereiteten Liposomenpräparation wird eine Lösung des zur Rekonstitution in der Liposomen-Membran vorgesehenen BR (Bakteriorhodopsin) zugesetzt. Der "Einbau" des BR in die Liposomen erfolgt wiederum mittels Titanhorn eines Ultraschallgenerators innerhalb etwa 3 Minuten, kann aber auch  
25 auf anderem Wege - wie in der Biochemie, Biophysik oder Medizin in verschiedenen Varianten gebräuchlich - erfolgen. Zur Bewertung der (orientierten Rekonstitution des BR in der) erhaltenen BR-Metallsalz-Liposomen-Präparation wird ein Aliquot unter kontinuierlicher Durchmischung in einer Glasküvette mit  
30 gelbem Licht ( $\lambda > 500$  nm) bestrahlt. Aus der meßtechnisch leicht zugänglichen Veränderung des pH-Wertes im Außenvolumen (pH-Einstab-Meßkette) wird auf die effektive Vorzugsorientierung der BR-Moleküle in der Vesikelmembran und die erreichte Pumprate geschlossen. Als geeignete Präparationen  
35 kommen solche in Betracht, die unter Belichtung pH-Sprünge um 0.1 pH Einheiten induzieren.

Zur Erhöhung der Viskosität der Dispersion, können Polymere, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder Polyvinylalkohol (PVA) zugesetzt werden. So kann beispielsweise eine 7,5 %-ige PVP - Liposomen Dispersion als dünner Film auf das Substrat  
5 aufgebracht werden - beispielsweise mit einer in den Mikroelektronik-Technologien gebräuchlichen Lack-Schleuder ("spin-coater"). Das so vorbereitete Substrat wird sodann in einer feuchten Atmosphäre (sogenannte "feuchte Kammer") durch die Photomaske mit gelbem Licht ( $\lambda > 500 \text{ nm}$ ) belichtet. Das  
10 belichtete Substrat wird danach in einem Heißluft-Ofen getrocknet und steht dann für die konventionelle chemische Metallisierung, beispielsweise mit einer Nickel-Bor-Schicht (NiB) zur Verfügung.

### 15 3. Ausführungs-Beispiel

5 mg Azolectin (Sigma-Aldrich) werden in 5 ml einer wäßrigen 100  $\mu\text{M}$  Tetramminpalladat -Lösung in 0,5 M Kaliumsulfat im Reagenzglas mit dem Titanhorn eines Ultraschallgenerators  
20 (Branson Sonifier W 450) im Verlaufe von 15 Minuten beschallt. Die klare, leicht opaleszierende Dispersion wird mit einer Bakteriorhodopsin-Lösung auf ein molares Verhältnis Lipid:Protein wie 700 :1 versetzt und unter Vermeidung starker Kavitation weitere 3 Minuten beschallt. Polyvinylpyrrolidon  
25 (Molekulargewicht ca. 350 000 - SERVA) wird auf 7,5 Gewichtsprozent zugesetzt und vollständig unter Rühren (Vortex) gelöst. Diese leicht sirupartige Lösung wird auf das zu beschichtende Substrat - beispielsweise ein  
30 glasfaserverstärktes Epoxidmaterial (FR-4 Leiterplatten-Basismaterial) in dünner Schicht aufgebracht. Auf diese Schicht wird mit einer geeigneten optischen Anordnung eine Photomaske mit Gelblicht (Schott-Filter OG 515) projiziert. Um das Austrocknen der Liposomenschicht zu verhindern, wird  
35 letztgenannter Arbeitsschritt in einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre ausgeführt. Das Substrat liegt dazu in einer "feuchten Kammer". Nach der Belichtung wird das Substrat in einem Heißluftofen getrocknet. Hier schließt eine konventionelle NiB - Abscheidung an.

Nachfolgend soll die Erfindung nochmals zusammengefaßt werden, wobei zusätzliche spezifische Ausgestaltungen genannt sind:

- 5 Sie betrifft ein Verfahren der Erzeugung strukturierter Metallschichten auf Oberflächen bzw. dessen Vorbereitung, bei dem ausgehend von an der Oberfläche eines Festkörpers festhaftenden Proteinmolekülen diese lokal in ihren Eigenschaften verändert und damit gegenüber den unveränderten
- 10 Proteinmolekülen der Schicht zum Ort der Metallabscheidung aus einer Lösung oder Suspension und/oder des Bindens kolloidaler Metallpartikel oder atomarer Cluster aus einer diese enthaltenden Flüssigkeit oder eines Gases oder eines Gasmischs werden, eine mit molekularer Auflösung geordnete
- 15 Proteinschicht oder Bestandteile einer solchen als Initiator einer Reaktion an einer Oberfläche dient, welche durch eine Lösung benetzt wird oder in Kontakt mit einer definierten Gaszusammensetzung gebracht wird, ein lokaler Konzentrationsgradient zumindest einer Komponente in der
- 20 flüssigen oder der Gas-Phase in unmittelbarer Umgebung bestimmter Proteinmoleküle eine wesentliche Einflußgröße zur Steuerung des Abscheidevorganges darstellen kann, Licht einer diskreten Wellenlänge aus dem Spektrum des sichtbaren Lichtes ein die Eigenart der an der Oberfläche haftenden
- 25 Proteinmoleküle modifizierender Faktor ist, der Konformationszustand einer an dem zur Metallabscheidung vorgesehenen Ort befindlichen polymeren Komponente, die verschiedenen Aminosäurereste als Struktureinheiten enthält, einen den Metallisierungsvorgang bestimmenden Parameter
- 30 darstellt.

Des weiteren umfaßt die Erfindung solche Ausgestaltungen, in denen

- strukturierte Metallschichten an Oberflächen in Kontakt mit
- 35 einer flüssigen Phase erzeugt werden, wie zuvor dargelegt, worin Bakteriorhodopsin oder ein von diesem hergeleitetes Derivat oder eine Variation dieser die Proteinkomponente in

der Schicht darstellt oder einen wesentlichen Bestandteil derselben ausmacht,

- ein Proteingemisch oder ein Gemisch von Proteinen mit weiteren zu verschiedenen Konformationszuständen fähigen Molekülen zum Schichtaufbau Verwendung findet,
- 5 - die Schicht durch eine unter den weiteren Bedingungen chemisch inerte Molekülart stabilisiert wird,
- zeitlich versetzt oder synchron diskrete Bereiche der primären proteinhaltigen Schicht Licht unterschiedlicher Wellenlänge absorbieren,
- 10 - diskrete Bereiche einer primären nichtmetallischen Schicht durch Licht definierter Wellenlänge angeregt und/oder in ihren Eigenschaften lokal verändert werden,
- die flüssige Phase das Salz eines abzuscheidenden Metalles in gelöster Form enthalten kann,
- 15 - die flüssige Phase eine kolloidale Lösung kleinster ( $< 200$  nm Durchmesser), eine eigene Ladung tragender Partikel darstellt,
- die flüssige Phase ein Metallkolloid enthalten kann,
- 20 - sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase über die Dauer des Kontaktes mit dem Substrat ändert,
- die Eigenschaften der in der Flüssigkeit befindlichen zur Metallschichtbildung führenden Komponenten durch die Anwesenheit von anderen gelösten Stoffen stabilisiert oder
- 25 - für den beabsichtigten Zweck der Schichtabscheidung verbessert wird,
- die zur Metallschichtabscheidung vorgesehene Oberfläche durch eine poröse Schicht bedeckt sein kann,
- die zur Metallschichtabscheidung vorgesehene Oberfläche die
- 30 - innere Oberfläche eines porösen Materials darstellen kann,
- die zur Metallabscheidung vorgesehene Oberfläche die Oberfläche eines bei Raumtemperatur oder bei höherer Temperatur formbaren Materials darstellt,
- das für den Schichtaufbau als Grundlage dienende unter den
- 35 - Bedingungen der Schichtabscheidung feste Substrat in einem nachfolgenden Verfahrensschritt ohne die völlige Zerstörung der abgeschiedenen metallischen Struktur teilweise oder

ganz entfernt, durch ein anderes Material ersetzt oder ergänzt werden kann,

- eine lateral strukturierte Metallschicht die oberflächliche Anordnung einer primären, die Abscheidung eines weiteren Metalles vermittelnden Stoffes vorgibt,
- die erhaltene feinstrukturierte Metallschicht zu Zwecken des Schaltungsaufbaus und der Stromleitung dient,
- die erhaltene feinstrukturierte Metallschicht als graphisches Bildelement oder Textbestandteil verwendet wird,
- die erhaltene Metallstruktur Verwendung zur Meßwerterfassung bzw. Sensorik findet,
- die erhaltene Metallstruktur auf dem Gebiet des Automobil- oder Fahrzeugbaues eingesetzt wird,
- die Metallstruktur durch eine durch selektive Belichtung aktivierte molekulare Pumpe oder ein anderes, einen lokalen Konzentrationsgradienten erzeugendes Prinzip erzeugt wird,
- sich der Aufbau der metallischen Schicht an Orten der zuvor durch Licht aktivierten in ihren Eigenschaften steuerbaren Proteinmolekülen vollzieht.

\* \* \*

**Ansprüche :**

1. Verfahren zur Vorbereitung der Erzeugung strukturierter  
Metallschichten auf Substratoberflächen, umfassend die  
5 folgenden Schritte:
  - (a) Aufbringen einer aus Proteinen bestehenden oder diese  
enthaltenden Schicht auf der Substratoberfläche, wobei  
das oder die Proteine dieser Schicht ausgewählt sind  
10 unter solchen Proteinen, die unter Lichteinwirkung in  
einer entsprechenden Umgebung ein vektorielles Gefälle  
einer physikalischen oder chemischen Eigenschaft  
zwischen zwei durch die Schicht gebildeten  
Kompartimenten aufbauen und die dabei bewirkte  
15 Veränderung der physikalischen oder chemischen  
Eigenschaft in einem der beiden Kompartimente bewirkt,  
daß dort vorhandene Metallionen oder -verbindungen zu  
Metall reduziert oder einer späteren Reduktion  
zugänglich werden, und  
20
  - (b) teilweises Belichten des mit der proteinhaltigen  
Schicht versehenen Substrates.
2. Verfahren zur Vorbereitung der Erzeugung strukturierter  
25 Metallschichten auf Substratoberflächen, umfassend die  
folgenden Schritte:
  - (a) Aufbringen einer aus Proteinen bestehenden oder diese  
enthaltenden Schicht auf einer mit Metall beschichteten  
30 Substratoberfläche, wobei das oder die Proteine dieser  
Schicht ausgewählt sind unter solchen Proteinen, die  
unter Lichteinwirkung in einer entsprechenden Umgebung  
ein vektorielles Gefälle einer physikalischen oder  
chemischen Eigenschaft zwischen zwei durch die Schicht  
35 gebildeten Kompartimenten aufbauen und die dabei  
bewirkte Veränderung der physikalischen oder chemischen  
Eigenschaft in einer der beiden Kompartimente bewirkt,

daß Metall aus der Beschichtung oxidiert und in Lösung gebracht wird, und

5 (b) teilweises Belichten des mit der proteinhaltigen Schicht versehenen Substrates.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin das Gefälle der chemischen oder physikalischen Eigenschaft ein Konzentrationsgradient, insbesondere ein pH-Gradient, ist.  
10
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin die proteinhaltige Schicht aus Retinal-Protein besteht oder dieses enthält.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 4, worin das Retinal-Protein ausgewählt ist unter natürlichem oder verändertem Bakteriorhodopsin und/oder Halorhodopsin.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin  
20 die Belichtung mit Hilfe von Licht einer diskreten Wellenlänge bewirkt wird.
7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin die proteinhaltige Schicht eine Mischung von Lipiden und  
25 Proteinen enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 7, worin die proteinhaltige Schicht eine zweidimensionale Schicht aus Lipiden mit darin enthaltenen Proteinen darstellt.  
30
9. Verfahren nach Anspruch 7, worin die proteinhaltige Schicht aus Lipidvesikeln oder Liposomen besteht oder diese enthält, in deren Wandung Proteine eingebaut sind.
- 35 10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin das Metall bzw. die Metallionen unter Zinn und der Gruppe der Übergangsmetalle bzw. deren Ionen ausgewählt sind.



11. Verfahren nach Anspruch 10, worin das Metall bzw. die Metallionen ausgewählt sind unter Zinn-, Eisen-, Chrom-, Rhodium-, Nickel-, Palladium-, Platin-, Iridium-, Gold- und/oder Rheniumionen bzw. den entsprechenden Metallen.

5

12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin die Metallionen in Form von anorganischen oder organischen Komplexen oder von metallorganischen Verbindungen vorliegen.

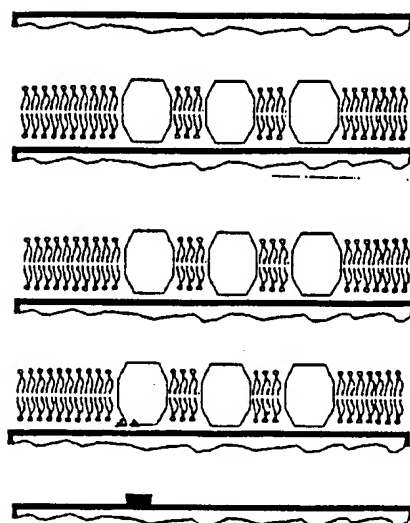
10




13. Verfahren nach Anspruch 12, worin die Metallionen als protonierbare metallorganische Verbindungen des Nickel, Palladium und/oder Platin vorliegen.

15

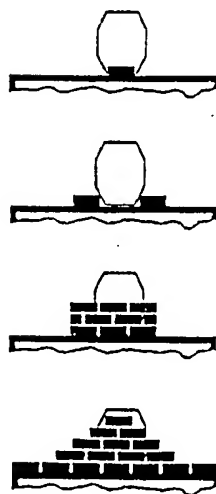
\* \* \*

1 / 2



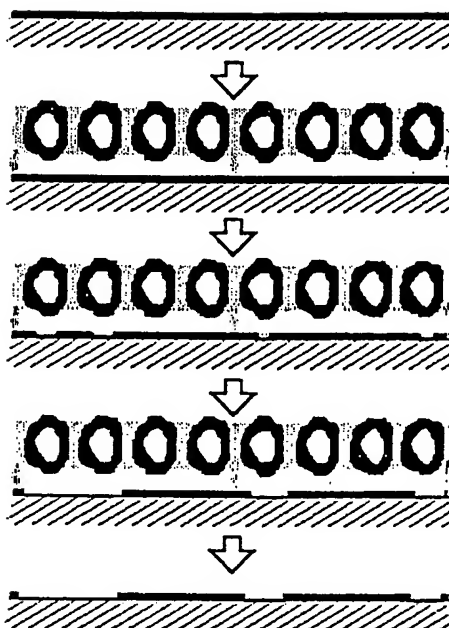
 1  
 3  
 2  
AA 4 - 5

Figur 1



Figur 2

2 / 2



Figur 3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 97/02494

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 G03C5/58 G03C1/73

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 196 143 A (CANON KK) 20 April 1988 ---	
A	US 4 084 867 A (PUTT BERNARD J ET AL) 18 April 1978 ---	
A	EP 0 293 947 A (JANSSEN PHARMACEUTICA NV) 7 December 1988 ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 310 (C-0736), 4 July 1990 & JP 02 104600 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 17 April 1990, see abstract ---	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 February 1998

Date of mailing of the international search report

12/03/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Philosoph, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 97/02494

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>MORGAN H ET AL: "Photo-patterning of sensor surfaces with biomolecular structures: characterisation using AFM and fluorescence microscopy"</p> <p>ABI WORKSHOP ON 'SURFACE MODIFICATION AND CHARACTERISATION', ATHENS, GREECE, 4-6 DEC. 1994,</p> <p>vol. 10, no. 9-10, ISSN 0956-5663, BIOSENSORS &amp; BIOELECTRONICS, 1995, ELSEVIER, UK,</p> <p>pages 841-846, XP002056379</p> <p>cited in the application</p> <p style="text-align: center;">---</p>	
A	<p>SCHNUR J M: "Lipid tubules: a paradigm for molecularly engineered structures"</p> <p>SCIENCE, 10 DEC. 1993, USA,</p> <p>vol. 262, no. 5140, ISSN 0036-8075,</p> <p>pages 1669-1676, XP002056380</p> <p>cited in the application</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 97/02494

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2196143 A	20-04-88	JP 2084965 C	23-08-96
		JP 7117696 B	18-12-95
		JP 63231337 A	27-09-88
		JP 63092946 A	23-04-88
		DE 3734078 A	21-04-88
		US 4965174 A	23-10-90
US 4084867 A	18-04-78	US 4125300 A	14-11-78
EP 0293947 A	07-12-88	DE 3876146 A	07-01-93
		ES 2052684 T	16-07-94
		JP 2657966 B	30-09-97
		JP 63277971 A	15-11-88
		US 5491098 A	13-02-96
		US 5674755 A	07-10-97
		US 5681755 A	28-10-97

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/02494

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 G03C5/58 G03C1/73

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 G03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 196 143 A (CANON KK) 20. April 1988 ---	
A	US 4 084 867 A (PUTT BERNARD J ET AL) 18. April 1978 ---	
A	EP 0 293 947 A (JANSSEN PHARMACEUTICA NV) 7. Dezember 1988 ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 310 (C-0736), 4. Juli 1990 & JP 02 104600 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 17. April 1990, siehe Zusammenfassung ---	
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Februar 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/03/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Philosoph, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte.ionales Aktenzeichen

PCT/DE 97/02494

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>MORGAN H ET AL: "Photo-patterning of sensor surfaces with biomolecular structures: characterisation using AFM and fluorescence microscopy"</p> <p>ABI WORKSHOP ON 'SURFACE MODIFICATION AND CHARACTERISATION', ATHENS, GREECE, 4-6 DEC. 1994,</p> <p>Bd. 10, Nr. 9-10, ISSN 0956-5663, BIOSENSORS &amp; BIOELECTRONICS, 1995, ELSEVIER, UK,</p> <p>Seiten 841-846, XP002056379</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>---</p>	
A	<p>SCHNUR J M: "Lipid tubules: a paradigm for molecularly engineered structures"</p> <p>SCIENCE, 10 DEC. 1993, USA,</p> <p>Bd. 262, Nr. 5140, ISSN 0036-8075,</p> <p>Seiten 1669-1676, XP002056380</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>-----</p>	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/02494

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2196143 A	20-04-88	JP 2084965 C	23-08-96
		JP 7117696 B	18-12-95
		JP 63231337 A	27-09-88
		JP 63092946 A	23-04-88
		DE 3734078 A	21-04-88
		US 4965174 A	23-10-90
-----			
US 4084867 A	18-04-78	US 4125300 A	14-11-78
-----			
EP 0293947 A	07-12-88	DE 3876146 A	07-01-93
		ES 2052684 T	16-07-94
		JP 2657966 B	30-09-97
		JP 63277971 A	15-11-88
		US 5491098 A	13-02-96
		US 5674755 A	07-10-97
US 5681755 A	28-10-97		
-----			